

Query/Command : prt max set %pset%

1 / 1 WPAT - ©Thomson Derwent

Accession Nbr :

1972-25465T [16]

Title :

Photosensitive composition for printing plates - - contg poly-n-vinyl pyrrolidone polycarboxylic acid and ethylenic mo

Derwent Classes :

A89 G07 P83 P84

Patent Assignee :

(BADI) BADISCHE ANILIN & SODA FAB AG

Nbr of Patents :

9

Nbr of Countries :


8

Patent Number :


 BE-773658 A 0 DW1972-16 *


 DE2049621 A 0 DW1972-17


 NL7112978 A 0 DW1972-17


 JP47008657 A 0 DW1972-19

 FR2111159 A 0 DW1972-40

 GB1357168 A 19740619 DW1974-25

 CH-562460 A 19750530 DW1975-25

 US-437894 A 19760302 DW1976-11

 US4001015 A 19770104 DW1977-03

Priority Details :

1970DE-2049621 19701009

IPC s :

C08F-001/16 G03C-001/68 G03F-007/10

Abstract :

BE-773658 A

Photosensitive compsn. comprises a mixture of 40-97% A and 3-60% B where A contains 15-80% of a linear water soluble poly-N-vinylpyrrolidone mol. wt. >1,000 and 20-85% of a polycarboxylic acid to mol. wt. >500, and carboxy content >=5%. B is an ethylenic monomer compatible with A. Pref. the polymeric acid contains 3-6C particularly acrylic acids and copolymers with maleic. Ethylenic monomers used are bis-acrylamide, 1:6-hexamethylene-bisacrylamide, N-methylolacrylamide/diol reaction products etc. The

composition may also include photoinitiators and polymerisation inhibitors. After exposure, the product is briefly heated at 60-130 degrees C.

Manual Codes :

CPI: A04-B A04-D05 A04-F04A A04-F05 A07-A02 A12-W07A G05-A G06-D05 G06-F03

Update Basic :

1972-16

Update Equivalents :

1972-17; 1972-19; 1972-40; 1974-25; 1975-25; 1976-11; 1977-03



優先権主張
ドイツ国1972年10月9日

(A) 特許願

昭和46年10月8日

特許庁長官 井 土 武 久 殿

1. 発明の名称
インサートペンキゾナリ コンコウセイコンゴロフ
印刷版製造用の感光性混合物
2. 発明者
住所 ドイツ国6715ラムプスハイム・テオドルー
氏名 ホイス・シュトラッセ3
ヘルムート・バルツインスキー (外1名)
3. 特許出願人
住所 ドイツ国6700ルー・ドワイツヒスハーフェン
氏名 カール・ゴツシユーストラッセ8
(名称) (908) パーデイツエ・フニリン・ウント・ゾグ
・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト
代表者 フリードリッヒ・ハウプタル
同 ヨアヒム・ヘーゼ
国籍 ドイツ国
4. 代理人
住所 東京都港区芝西久保松川町24番地 双葉ビル
氏名 弁理士 (8404) 小林 正 雄
〒105 電話 (591) 0914 番

方式登
録

5. 添付書類の目録
(1) 明 細 書
(2) 図 面
(3) 願 書 国 本
(4) 優先権主張書及び訳文
(5) 優先権証明書及び訳文
各 1 通 各 1 通 各 1 通 各 1 通 各 1 通

明 細 書
発明の名称
印刷版製造用の感光性混合物

特許請求の範囲

- 場合により光開始剤及び重合防止剤を含有する、
- (A) 全混合物に対し40~97重量%の、本質的に
- (A1) Aに対し15~80重量%の、少なくとも
- 1000の分子量を有する水溶性のビニルピロ
- リドン重合体及び
- (A2) Aに対し20~85重量%の、少なくとも
- 500の分子量を有しそのカルボキシ基含
- 量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5
- 重量%である、水又はアルカリ水溶液に可
- 溶か又はこれらの中で膨潤可能なポリカル
- ボン酸から成る混合物及び
- (B) 全混合物に対し5~60重量%の、混合物と
- 融和し、常圧において100℃より低い温度で
- 溶解せず、少なくとも主要部分が1個より多
- くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結
- 合を有するオレフィン性不飽和単量体

② 特願昭 46-78812 ① 特開昭 47-8657

④ 公開昭47.(1972) 5.8

審査請求 無 (全 8 頁)

⑬ 日本国特許庁

⑬ 公開特許公報

庁内整理番号

⑤ 日本分類

6946 46
6906 46

116 A415
103 81

からの密な混合物を基礎とする、印刷版製造用の感光性混合物。

発明の詳細な説明

本発明は、感光性混合物を用いて支持体を被覆し、そして後に従って露光させることにより印刷版を製造するための感光性混合物に関する。特に本発明は平版印刷版製造用の感光性混合物ならびに平版印刷型の製造に関する。

オフセット印刷法に用いられる平版印刷版を製造するための感光性混合物は自他公知である。技術水準により好んで用いられるオフセット印刷法においては可溶性の重合体化合物を、たとえばジアルコ化合物又はクロム酸塩を用いて光により誘起される架橋により不溶性にする。続いて非露光部分を洗浄除去することにより平版レリーフ型が得られる。この場合感光層は水による膨潤可能な支持体材料上にある。少ない印刷部数及び品質上特に高価でない印刷のためには、支持体は親水剤たとえばナトリウムカルボキシメチルセルローズを用いて被覆された寸法

- 2 -

安定性の紙から成る。荷のよい印刷及び高い印刷部数のためには、粗面化されそして（又は）腐食された表面を有する金属、好ましくは亜鉛、アルミニウム又はクロムが用いられる。

前記方法は多くの欠点を有する。すなわち像による露光ののちに多量の処理工程、たとえば現像及び固定を必要とする。

水でぬれる金属表面の粒状の肌目は腐食及び撥き傷に対しきわめて敏感である。従つてこれはたとえたとえナトリウムカルボキシメチルセルロースを用いて被覆することにより保護されなければならない。他の欠点は、網目式陰面を用いる場合に個々の網目点金が支持体の表面のあらさにより不均一な腐蝕を与えられることである。

親水性の面を露光により疎水性にする方法は、これ迄で少数が存在するにすぎない。「光印刷」の名称の下に、灰色調のために網目を用いず操作する方法が公知となつた。この場合は露光セラチン膜が入射光により次第に硬化される。

- 3 -

つた。さらに本発明の目的は、高い部数の平版印刷のために充分機械的に安定である平版印刷型を製造することであつた。その上この平版印刷型はできるだけ、網目状原因ならびに連続的灰色調を有する原因を満しての像による露光のいずれにも用いうるものでなければならなかつた。さらにこの平版印刷型は、可能な印刷部数及び印刷中の色価安定性に関して光印刷法に劣るものでなければならなかつた。

本発明者らは、

(A) 全混合物に対し40~97重量部の、本質的に

(A1) A に対し15~80重量部の、少なくとも1000の分子量を有する水溶性の親伏N-ビニルピロリドン重合体及び

(A2) A に対し20~85重量部の、少なくとも500の分子量を有しそのカルボキシル基含量が重合体ポリカルボン酸の少なくとも5重量部である、水又はアルカリ水溶液に可溶か又はこれらの中で膨潤可能なポリカルボン酸から成る混合物及び

- 5 -

特開 昭47-8657 (公)

しかしセラチン膜は機械的にあまり安定でないので、この印刷版を用いては少ない印刷部数が可能であるにすぎない。その上印刷工程中にセラチンの水分吸収量が変化し、従つて制御困難な色価のずれを生ずる場合がある。

最近公知となつた印刷版の製法（ドイツ特許第1447977号公報）によれば、ポリエチレンオキシド及びフェノール樹脂の混合物に有機スルホン酸を加えたものから成る親水膜を、クロム酸アンモニウムの存在下に光的作用により疎水性とする。この方法の欠点は、でき上つた露光版の修正を行なうことができないことである。さらにこの方法においては露光時間が満足でない。

本発明の目的は、すぐれて簡単に任意の寸法安定性の支持体上、たとえば木材、紙、金属又は人造物質の上に塗布することができ、そして像による露光ののちにさらに現像工程を経ることなく直接平版印刷型として用いることができる、露光時の露光に感ずる混合物を見出すことである。

- 4 -

(B) 全混合物(A+B)に対し5~60重量部の、混合物Aと相和し、常圧において100℃以上の温度で溶解せず、少なくとも主要部分が1個より多くの光重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有するオレフィン性不飽和単量体

からの密な混合物を基膜とし、そして好ましくは全混合物(A+B)に対し0.01~20重量部の光開始剤を含有する感光性混合物が、光重合に際してその臨界ぬれ張力（その定義についてはたとえばContact Angle and Wettability, Adv. Chem. Ser. 43, p.12, 1964参照）を次第に変じ、そして印刷型特に平版印刷型の製造に著しく適することを見出した。

本発明者らはさらに、前記の感光性混合物を基膜とする露光を寸法安定性の支持体上に施し、そして場合により混合物中に重合が短くならぬ60~150℃の温度で短時間乾燥したのち、少なくとも部分的に光を透す陰面又は陽面を通して露光を像により露光することにより、その後の現像工程を経ることなく直接迅速かつ簡単に平版

- 6 -

印刷型を製造しうることを見出した。

この隣接明原図の灰色調をまず細目点に分割する必要はなく、これを直接印刷版上に複写することができる。この場合の利点は、平版印刷製造のための混合物の露光がわずかな時間、一般に90秒以下の時間を要するにすぎないことである。その上本発明の感光性混合物を用いて製造された平版印刷型はその良好な機械的安定性により高い印刷部数の印刷を可能にし、そして印刷中に良好な色価安定性を有する。こうして製造された平版印刷型においてはさらに修正の目的で、像により露光されて完成された平版印刷型の一部分を適宜な溶剤たとえば苛性ソーダ又は苛性カリの水溶液又はアルコール溶液を用いてはぎ取り、そして再び露光したのちさらに像により露光することができる。本発明の感光性混合物を用いることのさらに他の利点は、種々の支持体材料上のその良好な固着である。

本発明の混合物は本質的に

(A) (A1) 少なくとも1000の分子量を有する水溶

- 7 -

水溶性のN-ビニルピロリドン重合体としてはN-ビニルピロリドン単独重合体のほか、N-ビニルピロリドンと少量の、好ましくは全単量体の5~45モル分の、他の共重合可能なモノレフィン性不飽和単量体たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、1~8個の炭素原子を有する脂肪族アルコールのアクリル酸エステル及び(又は)メタクリル酸エステル、ステルロール又はビニルアルキルエーテルとの共重合物も、これらの共重合物がなかななり水溶性である限り使用することができる。反応性の側基を有する共重合物、たとえばグリシジルアクリレート、ブタジエン-1,2-モノオキシド、グリシジルアルリルエーテル、ビニルイソシアナート、アルリルアルコール、N-メチロールアクリルアミド及び(又は)無水マレイン酸との共重合物の使用も好ましい。共重合物中の側基は好ましくは共重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有する化合物たとえばメタクリル酸、アクリル酸、無水メタクリル酸及び(又は)無水アクリル酸、アルリルアルコール及び(又は)アクリルアミドと反応させることができる。これにより即座に位置するオレフィン性の原子団を重合体分子に導入することができる。これにより露光に際しての混合物の架橋が容易となる。

特開 昭47-8657 (の)
性のN-ビニルピロリドン重合体 15~80
重量部、特に30~60重量部及び
(A2) 少なくとも500の分子量を有しそのカル
ボキシル基含量が重合体ポリカルボン酸の
少なくとも5重量部、好ましくは20重量
部である、水又はアルカリ水溶液に可溶か
又はこれらの中で膨潤可能なポリカルボン
酸 20~85重量部特に40~70重量部
から成る混合物 40~97重量部、特に55~85
重量部及び
(B) 混合物A1+A2と融和し、常圧において100
℃より低い温度で溶解せず、1個より多くの光
重合可能なオレフィン性不飽和2重結合を有す
る好ましくは少なくとも1種の単量体、又は主
要部分が1個より多くの光重合可能なオレフィ
ン性不飽和2重結合を有する少なくとも1種の
単量体から成るオレフィン性不飽和単量体混合
物 5~60重量部、特に15~45重量部
から成る。この際A1及びA2の混合物は好まし
くは会合体として存在する。

- 8 -

少なくとも500の分子量を有し、そのカルボ
キシル基含量がポリカルボン酸の少なくとも5
重量部である好適なポリカルボン酸は特に、単
独重合又は共重合の可能な5~12個特に5~
6個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和カ
ルボン酸たとえばアクリル酸、メタクリル酸、
クロトン酸、イタコン酸、アコニツト酸、シト
ラコン酸、マレイン酸、フマル酸、メチレン
ジカルボン酸、桂皮酸ならびにマレイン酸、フマル
酸及び他の前記のポリカルボン酸のO1~O8-ア
ルキル半エステルの単独重合物又は共重合物で
あつて、水又はアルカリ水溶液に可溶であるか
又は少なくともこれらの中で膨潤可能であるも
のである。好ましいものはポリアクリル酸であ

- 10 -

り、またきわめて好適なものはアクリル酸又はメタクリル酸と無水マレイン酸との共重合物及び焼いてこれを加水分解するか又は1~8個の炭素原子を有する脂肪族ヒドロキシ化合物と反応させたものである。好ましい実施例様においてはたとえ60~80モル%のアクリル酸を20~40モル%のマレイン酸と、たとえば沈殿重合の普通の方法により共重合させる。ポリカルボン酸及び特に、3~5個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和カルボン酸の共重合物であつて、側鎖に位置する光重合可能なオレフィン性2重結合を有する分子構成要素を5~30モル%の形で含有するものがきわめて好適であることが知られた。この種のポリカルボン酸は有利には、たとえば60~80モル%のアクリル酸又はメタクリル酸及び20~40モル%の無水マレイン酸からの共重合体を水酸基を有するオレフィン性不飽和化合物たとえ、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえエチレン

- 11 -

グリコールモノメタクリレート又は1,4-ブタンジオールモノアクリレートあるいはアルリルアルコールと反応させることにより製造することができる。最後にあげた種類のポリカルボン酸は紫外光に露して、おそらく光重合による著しい凝縮により、混合物の親水性の低下を増す。

オレフィン性不飽和単量体としては、好ましくは1個より多くの光重合可能なオレフィン性2重結合を有する単量体が考慮される。これらは相互の混合物として、又は少量のモノオレフィン性不飽和単量体との混合物として用いてもよいが、モノオレフィン性単量体の割合は一般に全単量体量の30重畳多、好ましくは20重畳多を超えてはならない。単量体は常に常圧において100℃以下で流動してはならず、そして単量体もしくは単量体混合物は、安定でかつ密な混合物を製造することができるために混合物A1+A2とかなりの程度に融和性でなければならぬ。きわめて好適なものは数個のオレフィン性不飽和2重結合を有し、極性高たとえアミ

- 12 -

ド基、ウレタン基又はエステル基を有する単量体。たとえ2~12個の炭素原子を有するジアミンからのビスアクリルアミド又はビスメタクリルアミドたとえヘキサメチレン-1,6-ビスアクリルアミド、ブチレン-1,4-ビスメタクリルアミド、n-キシリレンビスアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド又はメタクリルアミド、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオール1モルとN-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミド2モルからの反応生成物(ジエーテル)たとえ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、2~8個の炭素原子を有する脂肪族ジオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえ1,4-ブタンジオールモノアクリレート2モルとジイソシアナートたとえトリレンジイソシアナート1モルからの反応生成物すなわち分子中に2個のオレフィン性2重結合、2個のエステル基及び2個のウレタン基を有する単量体、2~12個の炭素原子を有する多価

- 13 -

のアルコール又はフェノールのジ-、トリ-及びポリアクリレートたとえトリメチロールプロパンジアクリレート又はトリアクリレート、多価アルコールのマレイン酸又はフマル酸半エステルであつて単量体分子中に少なくとも2個のC=C結合を有するもの、さらにトリアルリルシアレート又は1,3,5-トリアクリロイルパーヒドロリアジンである。

多くの場合に少量添加混合されるモノオレフィン性単量体としてはたとえアクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリル(又はメタクリル)アミド及びその1~8個の炭素原子を有するアルコールとのエーテル、2~12個の炭素原子を有する脂肪族のジオール又はポリオールのモノアクリレート又はメタクリレートたとえ1,4-ブタンジオールモノアクリレート又はジエチレングリコールモノメタクリレート、あるいはこれらのジオール又はポリオールとマレイン酸又はフマル酸とのモノエ

- 14 -

ステルとたとえばトリエチレンジグリコールモノマレイナートが考慮される。

好ましくは混合物A1+A2+Bにさらに光開始剤、すなわち光の作用下に重合を誘発する化合物を添加混合する。光の作用下に重合を誘発する化合物としては光の作用下にラジカルに分解してこの際重合を誘発する作用をする自体公知の化合物、たとえばジエー・コサー著「ライト・センシティブ・システムズ」、ジエー・ワイリー・アンド・サンズ出版社、ニュー・ヨーク、1965年、158～193頁に記載されているものが適している。好適な光開始剤の例はベンゾフェノン型の芳香族カルボニル化合物、特に隣接ケトアルドニル化合物たとえばベンジル又はジアセチル、 α -ケトアルドニルアルコールたとえばベンゾイルアルコール類、ベンゾイン、アシロインエーテルたとえばベンゾインイソプロピルエーテル及び α -メチロールベンゾインメチルエーテル、 β -置換芳香族アシロインたとえば α -メチルベンゾイン又は α -ケトカルボ

- 15 -

本質的に変えることなく含有することができ。

本発明の混合物の製造は好ましくは成分を溶解された形で一緒にすることにより行われ、この際溶媒性の有機溶剤たとえば、低級アルコールたとえばメタノール、エタノール、プロパノール又はn-ブタノール、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、水酢酸、ジオキサン、テトラヒドロフラン又はこの種の溶剤の混合物が適していることが知られた。

印刷型もしくは平版印刷型を製造するためには、感光性混合物を好ましくはその溶液の形で、公知方法たとえば流延、浸漬、噴霧又は滴心により、寸法安定性の高いか又は曲げやすい金属、木材、人造物質又は紙の支持体の上に、溶剤混合物を吸引が過又は蒸発したのちに一般に0.0004～4mm、好ましくは0.001～0.01mmの厚さの感光性混合物の層を生ずるような状態で施す。

乾燥された平版印刷型は好ましくは後に露光の際に、さらに短時間60～150℃で乾燥

- 17 -

特開 昭47-8657 (四)

ン酸たとえばベンゾイル酸、ハロゲン化合物たとえばヨードホルム又はトリヨード酢酸、金属カルボニル化合物たとえばシクロペンタジエニルモリブデントリカルボニル又は有機ハロゲン化合物と組み合わせたトリフェニルホスフィン鉄テトラカルボニルである。光開始剤は混合物A1+A2+Bに対し一般に0.01～20重量%、好ましくは1～15重量%の量で用いられる。

重合防止剤としては普通のもの、特にハイドロキノン、p-メトキシフェノール、p-キノン、チオ尿素、塩化銅(I)、メチレンブルー、 β -ナフチルアミン、ナトリウム-N-ニトロシクロヘキシルヒドロキシルアミン、 β -ナフトール及びフェノール類が適している。これらは全混合物A+Bに対し好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.01～0.5重量%の量で用いられる。さらに感光性混合物は場合により染料たとえばインジゴイド染料、たとえばジアルカリ塩としてのインジゴ-2,5-ジスルホン酸及び(又は)充填物を、本発明の混合物の特性を

- 16 -

されるか又は乾燥器中で加熱される。正確な乾燥時間及び乾燥温度は混合物の種類によつて定まり、それぞれの感光性混合物につき少数の予備実験により求めることができる。続いて普通の露光装置の中で、透明な陰版を通して好ましくは約0.1～10分間露光させる。露光時間は開始剤濃度、防止剤濃度、層の乾燥時間ならびにポリカルボン酸及びN-ビニルピロリドン重合体の重合度によつて定まり、これは少数の予備実験により容易に求めることができる。

こうして製造された平版印刷型によれば、さらに予備処理することなく普通のオフセット印刷機中で高い印刷部数の良好な印刷を製造することができる。この際用いられるふき取り用水はpH値7を越えてはならない。

露光されない平版印刷型は光に敏感であり、従つて暗所においてのみ保存することができる。しかし本発明の混合物に光開始剤を加えないことにより、光に敏感でない平版印刷型を製造することもできる。こうして製造された平版印刷

- 18 -

照は日光のあたるところに野置することができる。像による感光の際にこの平版印刷型は有機溶剤中又は水中の光開始剤の溶液を噴霧することにより感光され、そして溶剤を蒸発除去したのちに像により露光される。

感光性混合物を露光させるためには5000~7000 オングストロームの波長の光を露する光源、たとえばキセノン灯、発光物質管、水銀蒸気灯又は炭素弧光灯が特に適している。

下記実施例中の部及び量は別に指示しない限り数値に関し、量部は容量部に對し相對の關係にある。

実施例 1

ベンゾール中のアクリル酸の沈殿混合により製造されたポリ^{アクリル}酸(分子量10⁵以上)72部、エチレングリコール1モル及びN-メチロールアクリルアミド2モルからのジエーテル80部、ベンゾインメチルエーテル6部及びヘイドロキノン0.1部をジメチルホルムアミド3500容量部に60℃で溶解する。少量の不溶分をガラ

- 14 -

3時間70℃に加熱する。その後同温蒸発器中で水を除去し、そしてポリアクリル酸をテトラヒドロフラン10容量部に溶解する。この溶液にトリエチレングリコールジアクリレート3部、2酸化チタン3部、ベンゾイルカルボン酸0.5部及びメチレンブルー0.02部を加える。両方の溶液を一器にしてアルミニウム箔上に、0.0005 mmの厚さを生ずるような量で噴霧する。テトラヒドロフランが蒸発したのち感光性のアルミニウム箔を10分間130℃で乾燥する。次に灰色調を有する透明膜面を通して0.5分間像により露光したのち印刷用箔が得られ、これにより小型のオフセット機械中で良好な色調安定性の欠点のない印刷を得ることができる。

実施例 3

N-ビニルピロリドン500部、ビニルイソシアナート100部及びアゾジイソ酪酸ジエーテル^{0.5部}を乾燥ベンゾール5000容量部に溶解し、そして4時間窒素気流中で加熱粉砕させる。生成した混合物をシクロヘキサン中に注ぐことに

- 21 -

特開 昭47-8657 的

ス糊を滴して通過することにより分離する。この溶液にジメチルホルムアミド1000容量部中のN-ビニルピロリドン80モル及び酢酸ビニル20モルからの共重合体60部の溶液を加える。この溶液を銅板上に、溶剤を蒸発したのち厚さ0.001 mmの透明なフィルムが得るような量で液延する。続いてこの板を乾燥器中で12時間90℃で乾燥する。透明な網目状の膜面を通して1分間露光したのち平版印刷型が得られ、これによりオフセット印刷機中で直接良好な品質の印刷を得ることができる。

実施例 2

N-ビニルピロリドン70部及び酢酸ビニル30部からの市販の共重合体5部及び水酸化ナトリウム0.2部をn-プロパノール100容量部に溶解し、そして3時間50℃で酸化する。その後アルコールを留去し、そして残渣をテトラヒドロフラン100容量部に溶解する。

アクリル酸3部及びカリウムパーオキシジスルファート0.1部を水50部に溶解し、そして

- 20 -

より沈殿させ、通過し、そしてO₂の発生及び加熱下に、安定化されたアクリル酸5000部に溶解する。生成したN-ビニルピロリドン及びアクリル酸-N-ビニルアミドからの共重合体をシクロヘキサン中で沈殿させ、シクロヘキサンを用いて洗浄して乾燥する。

無水マレイン酸及びメチロール(モル比1:1)からの共重合体をエチレングリコールモノアクリレート1000容量部と一緒に50℃で攪拌する。生成した半エステルを水中で沈殿させ、そしてエタノール1000容量部に溶解する。この溶液にエタノール2000部中のさきに製造されたN-ビニルピロリドンの共重合体300部、1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート100部、シクロペンタジエニル炭ジカルボニル10部、ヘキサクロルキシロール100部及びチオ尿素1部の溶液を加える。次いで固い寸法安定性の紙をこの溶液を用いて被覆する。溶剤が蒸発したのち20秒間予備露光させ、その後直ちに100ワットの白熱電球灯を用いて透明な網目状

- 22 -

原図を通して15分間露光する。こうして得られた平版印刷型により、直ちに欠点のない品質の印刷が得られる。

実施例4

無水マレイン酸30部及びベンゾール300部を容器に溶解下に加熱撹拌させる。3時間以内にベンゾール200部を容器中の安定剤不含のアクリル酸70部及びアゾジイソ酪酸ジエチル0.1部の溶液を滴下する。その後さらに1時間溶解下に撹拌する。沈殿した共重合物を分別し、そして60℃で乾燥する。この共重合物50部を1,4-ブタンジオールモノアクリレート200部を容器中に分散させ、そして完全に溶解するまで30℃で7時間撹拌する。その後重合物をシクロヘキサン1000部を容器中に注ぐことにより沈殿させ、濾過し、そして真空乾燥器中で30℃で乾燥する。

実施例2により製造されたN-ビニルピロリドン及びビニルアルコールからの共重合物をアクリル酸、無水アクリル酸、ピリジン及びハイドロキノン(容量比1:1:0.1:0.1)からの混合物

- 23 -

を通して2分間露光により露光したのち完成した平版印刷型が得られ、その上では露光部分のインジゴ酸の脱色により像の構造をよく識別することができる。この平版印刷型により小型のオフセット印刷機中で、倍率でかつ不変の品質の100000部の印刷物を得ることができる。

出願人 パーディグツエ・アニリン・ウント・ソーダ
・ファブリク・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 井垣士 小林 正 雄

- 25 -

特許 昭47-8657 の

200部の中で完全に溶解するまで80℃で撹拌する。得られた共重合物をシクロヘキサン中に注ぐことにより沈殿させ、そして乾燥する。

アクリル酸とマレイン酸の1,4-ブタンジオールモノアクリレート半エステルから製造された共重合物8部をジメチルホルムアミド100部を容器に溶解し、次いで1,1,1-トリメチロールプロパントリアクリレート6部、α-メチロールベンゾインメチルエーテル0.5部、ハイドロキノン0.01部及び2,5-インジゴジスルホン酸のジナトリウム塩0.01部を加える。この溶液にジメチルホルムアミド200部を容器中のN-ビニルピロリドン共重合物10部の溶液な溶液を加える。固着をよくするため30重量部の水酸化ナトリウム水溶液中で10秒間腐食させたアルミニウム板を、この溶液に浸漬して徐々に引き出す(1mm/分)ことにより室温で被覆する。これにより0.0015mmの膜の厚さが得られる。続いてこの板を乾燥器中で15分間115℃に加熱する。

普通のオフセット露光装置中で網目状の原図

- 24 -

6. 前記以外の発明者

住所 ドイツ国6800マンハイム・ガリレイシュトラ

-セ19

氏名 ベーテル・リヒテル

本出願については下記特許出願による優先権を主張します。

出願国 ドイツ国

出願日 西暦1970年10月9日

出願番号 P 20 49 6213

手続補正書(自発)

昭和47年1月7日

特許庁長官井土敏久殿

1. 事件の表示

特願昭46-78812号

2. 発明の名称

インサフベンセイゾクロロ カンコウセイロソゴロフ
印刷版製造用の感光性混合物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名 (908) パーディツシエ・アエリン・ウント・ゾーダ
(名義) ・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト

4. 代理人

住所 東京都港区芝田久保根川町24番地 双葉ビル

氏名 弁護士 (6404) 小林正雄

電話 (591) 0914 番

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の段

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の項

8. 補正の内容

別紙訂正書のとおり

特願 昭47-8657 第

訂正書 (特願昭46-78812号)

明細書中下記の訂正を行なう。

1. オ5頁4行の「原因」を「原図」に改める。

2. オ13頁下から3行の「2重結合」を「2重結合」に改める。

3. オ20頁7~8行の「12時間」は誤記につき「12分間」に改める。

4. オ22頁8行の「共重合物」の後に「200部」を加入する。

出願人 パーディツシエ・アエリン・ウント・ゾーダ
・フアブリク・アクチエンゲゼルシャフト

代理人 弁護士 小林正雄

